

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiyuki OZAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2001-031543

February 7, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
10/067374
02/07/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 2月 7日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-031543

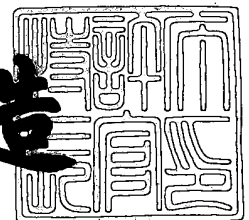
出 願 人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3075998

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011269-0

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 小材 利之

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 後藤 智幸

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 井上 義文

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

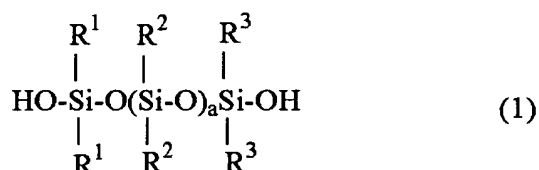
【書類名】 明細書

【発明の名称】 オルガノポリシロキサン組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式(1)

【化 1】

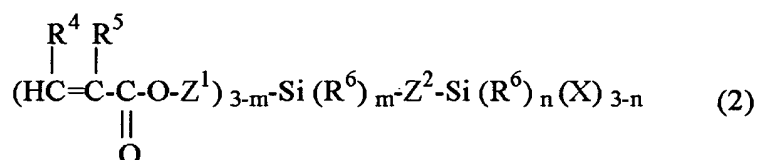


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよい炭素原子数1～15の置換若しくは非置換の1価炭化水素基、 a は10～3,000の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン：100重量部、

(B) 下記一般式(2)

【化 2】



(式中、 R^4 は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 は同一又は異なってもよい炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の1価炭化水素基、 X は加水分解性基、 Z^1 は $-\text{R}^7-$ 、 $-\text{R}^7\text{O}-$ 又は、 $-\text{R}^7(\text{C}\text{H}_3)_2\text{SiO}-$ (R^5 は同一又は異なってもよい炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の2価炭化水素基)、 Z^2 は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素原子数1～10の置換又は非置換の2価炭化水素基、 m は0、1又は2であり、 n は0、1又は2である。)

で表される有機ケイ素化合物：0.1～30重量部、

(C) 縮合硬化触媒：有効量、及び

(D) 光重合開始剤：0.01～10重量部

を含有することを特徴とするオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 2】 一般式(2)の Z^2 が同一若しくは異なっているもよい炭素原子数1~10の置換又は非置換の2価炭化水素基である請求項1記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光重合性と縮合硬化性の2つの硬化機構を有しているオルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

オルガノポリシロキサンは有機過酸化物の存在下で、加熱によって硬化して耐熱性、耐寒性、耐候性、電気特性に優れたシリコーンゴム弾性体となることはよく知られている。また、光重合開始剤の存在下、光照射によって硬化する紫外線硬化型のオルガノポリシロキサン組成物も知られており、このような組成物として、特公昭52-40334号公報、特開昭60-104158号公報には、ビニル基含有ポリシロキサンとメルカプト基含有ポリシロキサンとを含有し、光ラジカル付加反応によって硬化する組成物が開示されている。しかし、この組成物はメルカプト基に由来する臭気と、金属に対する腐食性の問題があるので、その用途が限定されるという問題があった。

【0003】

また、光照射によって硬化する組成物として、特公昭53-36515号公報、特開昭60-215009号公報には、アクリロイル基含有ポリシロキサンと光重合開始剤及び増感剤とからなる組成物が開示されている。しかし、この組成物は、ゴム弾性体を得るためには、高分子量の線状ポリマーを用いる必要があるために、末端に位置するアクリロイル基量が相対的に非常に少なくなると硬化性の悪いものとなり、また空気と接している表面部分が酸素による硬化阻害によってほとんど硬化しないという問題があるために、アクリロイル基量が比較的多い樹脂状のものしか実用化されておらず満足すべきゴム状弾性体は得られていない。

【0004】

上記アクリロイル基含有ポリシロキサン組成物の欠点を補うために、光と空気中の水分により硬化(縮合硬化)する2つの硬化機構を持つ接着剤が提案され実用化されている。その具体例として、特公平6-51774号公報には、アクリロイル基又はメタクリロイル基と加水分解性基を末端に持つオルガノポリシロキサン、縮合硬化触媒及び光重合開始剤を含有する組成物が開示されている。しかし、この組成物は紫外線照射直後に被着体に対する接着性が悪く、紫外線硬化型接着剤として使用しづらいという問題を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記状況に鑑み、本発明の課題は、光重合性と縮合硬化性の2つの硬化機構を有していて、接着性、中でも紫外線照射直後に、被着体に対して接着性が良好なオルガノポリシロキサン組成物を提供することにある。

【0006】

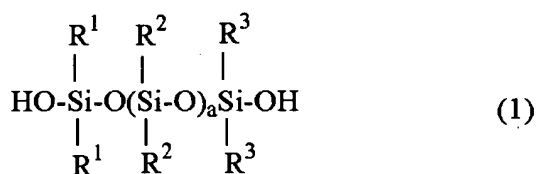
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性、中でも紫外線照射直後に優れた接着性を有する組成物について鋭意検討を行った結果、特公平6-51774号公報に開示されている組成物が紫外線照射直後に被着体に対する接着性が悪いのは、組成物中の硬化成分が1つのケイ素原子に、光重合成分であるアクリロイル基又はメタクリロイル基と縮合硬化成分であるアルコキシ又はアクリロキシ基等が結合しているためであることが明らかとなった。そこで、本発明においては、オルガノポリシロキサン組成物の成分として、1分子中にケイ素原子を2つ以上有し、光重合性を有する基と縮合硬化性を有する基がそれぞれ別のケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物を用いることにより、紫外線照射直後の被着体に対する接着性を向上させることができるという知見を得、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、(A)下記一般式(1)

【0007】

【化 3】



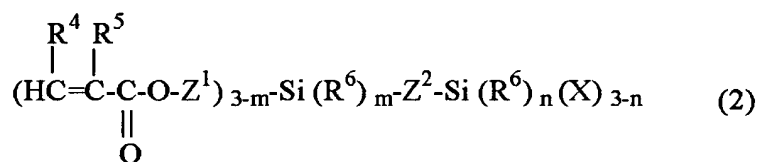
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよい炭素原子数1～15の置換若しくは非置換の1価炭化水素基、 a は10～3,000の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン：100重量部、

(B)下記一般式(2)

【0 0 0 8】

【化 4】



(式中、 R^4 は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 は同一又は異なってもよい炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の1価炭化水素基、 X は加水分解性基、 Z^1 は $-\text{R}^7-$ 、 $-\text{R}^7\text{O}-$ 又は、 $-\text{R}^7(\text{C}\text{H}_3)_2\text{SiO}-$ (R^5 は同一又は異なってもよい炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の2価炭化水素基)、 Z^2 は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素原子数1～10の置換又は非置換の2価炭化水素基、 m は0、1又は2であり、 n は0、1又は2である。)

で表される有機ケイ素化合物：0.1～30重量部、

(C)縮合硬化触媒：有効量、及び

(D)光重合開始剤：0.01～10重量部

を含有することを特徴とするオルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のオルガノポリシロキサン組成物について詳細に説明する。

〔(A)一般(1)で表わされるオルガノポリシロキサン〕

一般(1)で表わされるオルガノポリシロキサンにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよい炭素原子数1～15、好ましくは炭素原子数1～6の置換若しくは非置換の1価炭化水素基であり、 a は10～3,000、好ましくは50～1,800の整数である。

【0010】

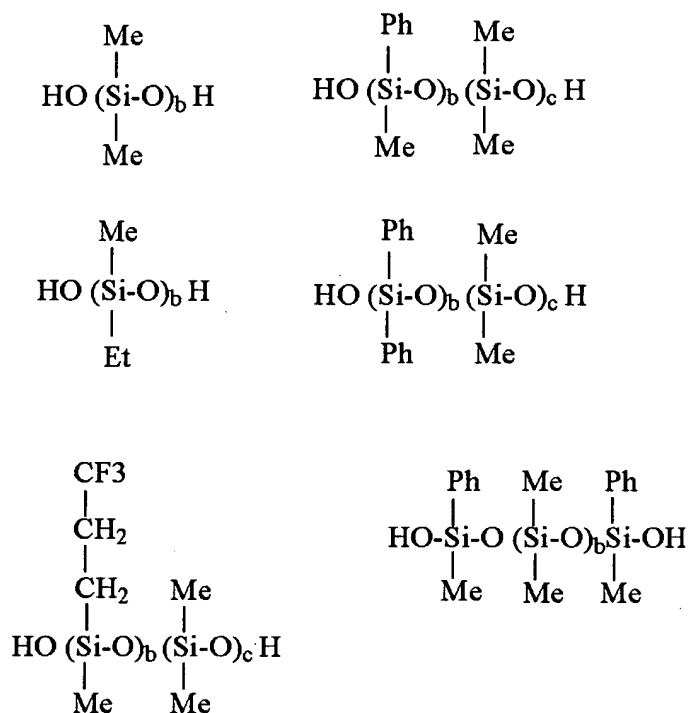
一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 としては、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、1,1-ジクロロプロピル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等のハロゲン置換1価炭化水素基等が挙げられ、非置換の1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられ、炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基が好ましく、特に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基である。

【0011】

一般式(1)で表わされるオルガノポリシロキサンとして、具体的な構造を次に例示するが、これらに限定されない。

【0012】

【化 5】



(上記式中、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基であり、bあるいはb及びcは、各々独立に10～3,000の整数である。)

これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0013】

[(B)一般式(2)で表される有機ケイ素化合物]

一般式(2)で表される有機ケイ素化合物は、一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部、より好ましくは5～20重量部用いられる。

【0014】

一般式(2)で表される有機ケイ素化合物において、式中、 R^4 は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基であり、 R^5 は水素原子又はメチル基である。 R^6 は同一又は異なってもよい炭素原子数1～10の置換若しくは非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 において置換1価炭化水素基としては、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、1,1-ジクロロプロピル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等

のハロゲン置換 1 価炭化水素基等が挙げられ、非置換の 1 価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられ、中でも炭素原子数 1～3 の置換若しくは非置換の 1 価炭化水素基が好ましい。

【0015】

Xは加水分解性基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基等の炭素原子数 1～6、特に炭素原子数 1～4 程度の低級アルコキシ基や低級アルケニルオキシ基等が好ましいものとして挙げられ、さらにジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基等のケトオキシム基やアセトキシ基等のアシルオキシ基等が挙げられる。

【0016】

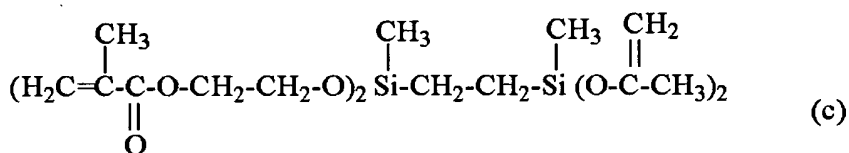
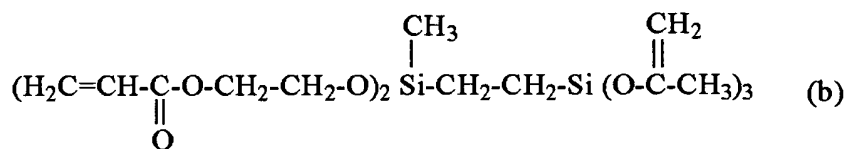
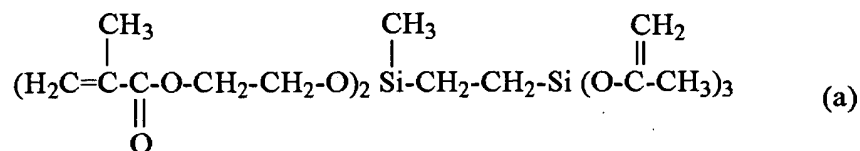
Z^1 は $-R^7-$ 、 $-R^7O-$ 又は $-R^7(CH_3)_2SiO-$ で表わされ、 R^7 は同一又は異なってもよい炭素原子数 1～10 の置換若しくは非置換の 2 価炭化水素基であり、 R^7 において置換 2 価炭化水素基としてはクロロメチレン基、ジクロロメチレン基、クロロエチレン基等のハロゲン置換アルキレン基等が挙げられ、非置換 2 価炭化水素基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基やフェニレン基等のアリーレン基等が挙げられ、中でも炭素原子数 1～3 の置換若しくは非置換の 2 価炭化水素基が好ましい。 Z^2 は酸素原子又は同一若しくは異なってもよい炭素原子数 1～10、好ましくは炭素原子数 1～3 の置換若しくは非置換の 2 価炭化水素基であり、 Z^2 において置換の 2 価炭化水素基としては前記 R^7 で例示したものと同一ものが挙げられ、非置換の 2 価炭化水素基としては前記 R^7 で例示したものと同一ものが挙げられる。また m は 0、1 又は 2 であり、n は 0、1 又は 2 である。

【0017】

一般式(2)で表わされる有機ケイ素化合物の具体的な構造を次に例示するが、これらに限定されない。

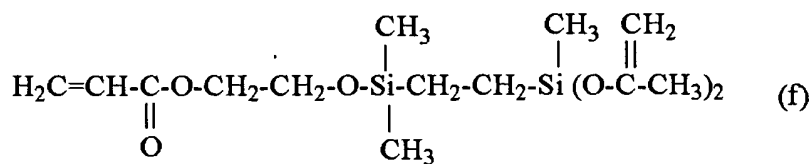
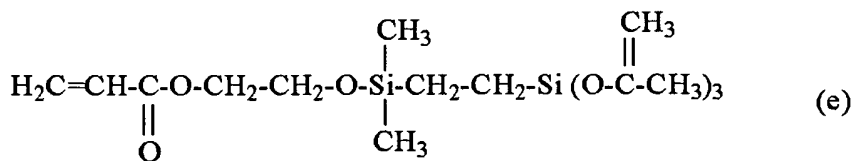
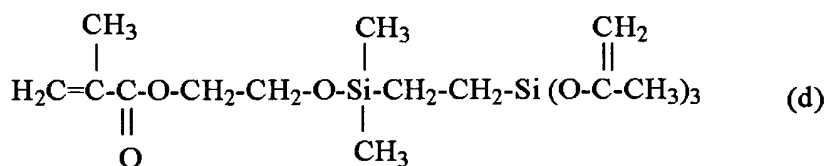
【 0 0 1 8 】

【化 6】



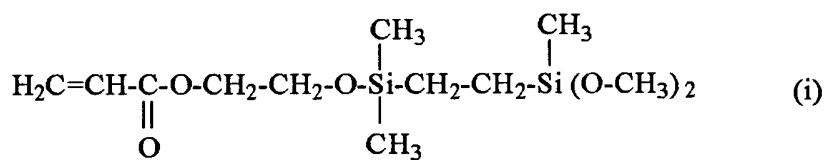
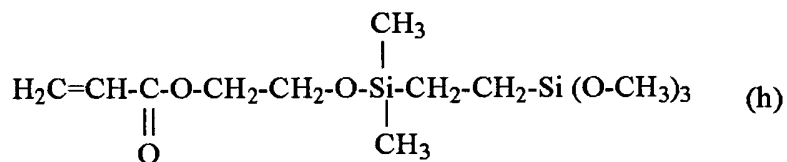
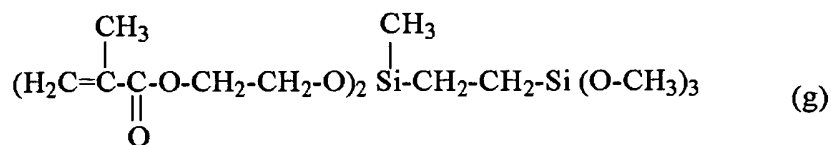
【 0 0 1 9 】

【化 7】



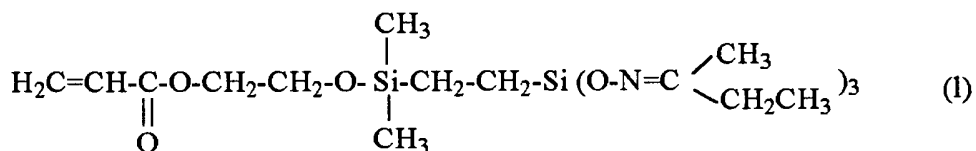
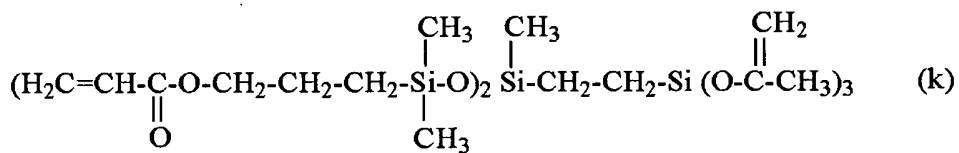
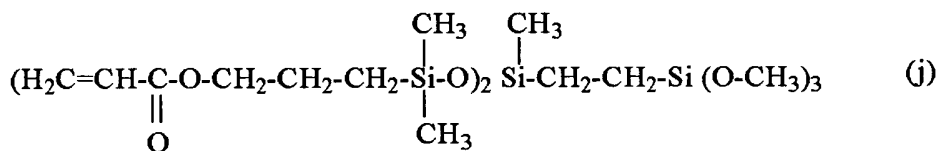
【 0 0 2 0 】

【 化 8 】



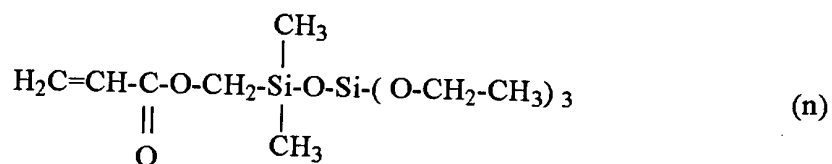
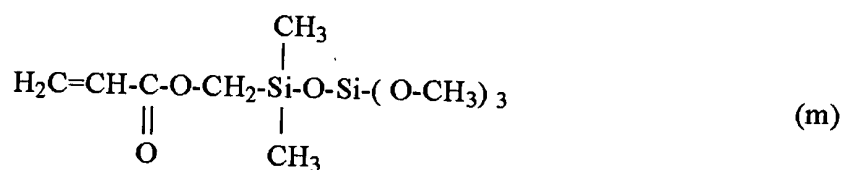
【 0 0 2 1 】

【 化 9 】



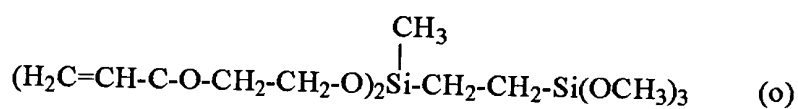
【 0 0 2 2 】

【化 10】



【0023】

【化 11】



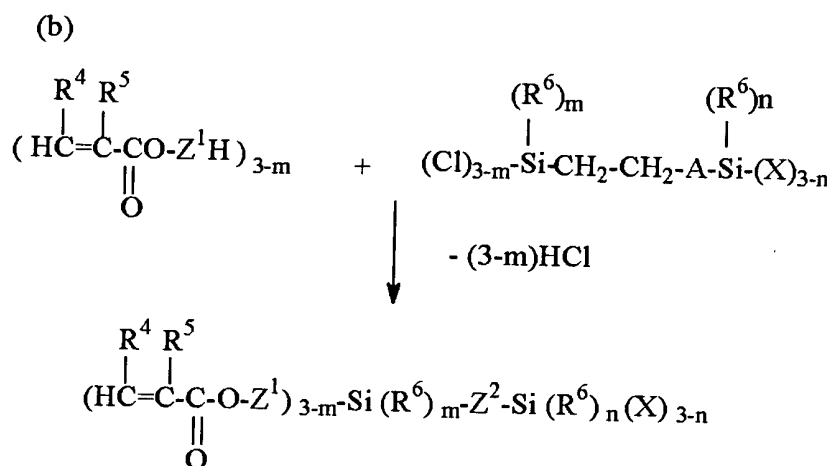
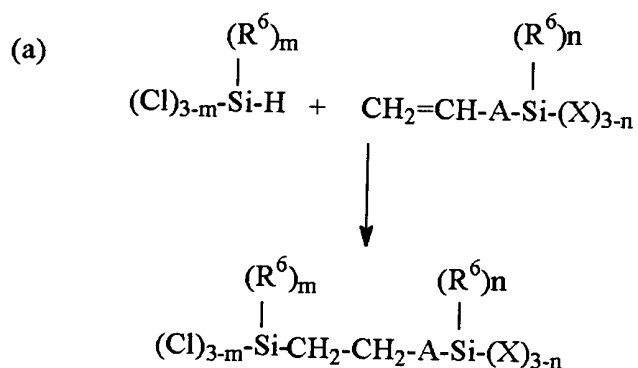
【0024】

これらは、1種単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

上記一般式(2)で表わされる有機ケイ素化合物は、例えば次のようにして製造される。

【0025】

【化 1 2】



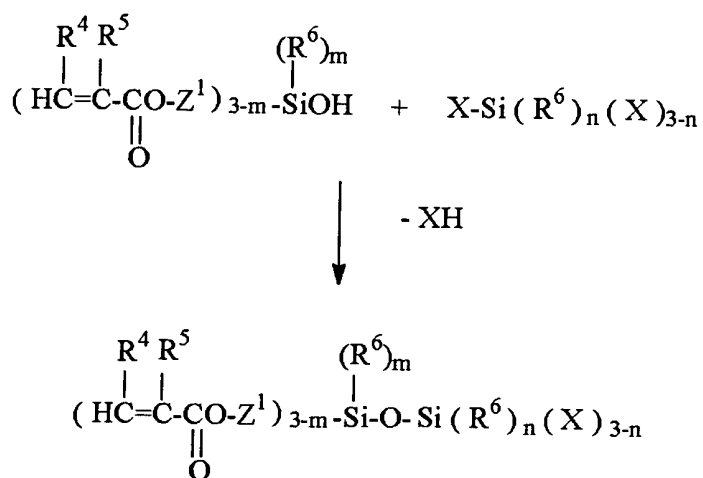
【0026】

上式中-CH₂-CH₂-A-は一般式(2)における-Z²-に相当し、Aは単結合又は炭素原子数1～8のアルキレン基であり、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

また、下記式に示す方法で製造される。

【0027】

【化13】



【0028】

[(C)縮合硬化触媒]

縮合硬化触媒としては公知の縮合硬化触媒が用いられ、例えば、アルキルチタン酸塩；有機珪素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫フタレート等の金属カルボン酸塩等のスズ、チタン等の有機金属化合物；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩；並びに他の酸性触媒及び塩基性触媒、特にグアニジル基を有した窒素含有化合物などのシラノール縮合触媒が有効に使用される。一般式(2)で表わされる有機ケイ素化合物の加水分解性基Xがアルケノキシ基である場合には、グアニジル基を有した窒素含有化合物が特に好ましい。これらの縮合触媒は、単独で使用しても併用してもよい。

【0029】

縮合硬化触媒は、有効量が用いられ、具体的には通常一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01~10重量部用いることが好ましく、0.1~3重量部がより好ましい。0.01重量部未満にするとその添加効果が無く、10重量部より多くするとこれから得られるシリコンゴムが強度の低いものとなって硬化物の物理特性が悪くなることがある。

【0030】

[(D)光重合開始剤]

光重合開始剤としては公知のものが用いられ、(メタ)アクリロイル基の光重

合を促進させるためのものであり、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンセン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン、ジエチルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-(4-(メチルチオ)フェニル)2-モルフォリノ-1-プロパン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどが例示され、これらは、単独で使用しても併用してもよい。

【0031】

光重合開始剤の配合量は、一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部が用いられる。一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.01重量部未満にするとその添加効果が無く、10重量部より多くするとこれから得られるシリコーンゴムが強度の低いものとなって硬化物の物理特性が悪くなることがある。

【0032】

[オルガノポリシロキサン組成物]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した(A)~(D)成分の所定量を均一混合することによって得られる。また、本発明の組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、得られるシリコーンゴム弾性体の機械的性質を向上させるために光硬化を阻害しない無機系の充填剤を添加してもよく、更にはその物性を調節する目的においてチクソトロピー付与剤、耐熱性向上剤、着色剤、接着剤付与剤等を添加してもよい。

【0033】

〔用途等〕

このようにして得られる本発明の組成物は、光重合性と縮合硬化性の2つの硬化機構を有しており、特に光重合性の（メタ）アクリロキシオルガノシリル基を含有しているので紫外線照射すると1～20秒という短時間で容易に硬化してシリコーンゴムとなる。また、このようにして得られたゴム弾性体はシリコーンゴムの特徴である優れた耐熱性、耐候性、低温特性を有するため幅広い分野で利用可能である。

【0034】

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、電子回路用基板、例えば車載用基板、屋外設置機器の基板、各種電源基板等のポッティングやコーティング、携帯電話キーパッドのコーティング、液晶ディスプレイ周りの防湿接着剤等に利用が可能である。またこれらの用途にとどまらず、接着、防湿、耐熱、耐候、耐寒性が必要な用途に使用可能である。

【0035】

【実施例】

次に本発明を実施例にて具体的に説明する。本発明はこれら実施例に限定されない。

合成例1

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60～70℃で1時間、更に80～90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート171g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60～70℃/665Pa(5mmHg)で2時間で未反応物を濃縮により取り除き、1-メチル

ビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン238.1g(式(a)、収率:80%)を得た。

【 0 0 3 6 】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, S, 3H, Si-CH₃) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH₂-CH₂-)

(1.79ppm, S, 9H, O-C-CH₃) (1.90ppm, S, 6H, =C-CH₃)

(3.86~4.10ppm, broad, 8H, -O-CH₂-CH₂-O-)

(4.10, 4.26ppm, d, 6H, O-C=CH₂) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, CH₂=C)

IR : (2800~3000cm⁻¹, ν CH) (1650cm⁻¹, ν C=C) (1700cm⁻¹, ν C=O)

(1150cm⁻¹, ν Si-OC)

【 0 0 3 7 】

合成例 2

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリメトキシシランを88.8g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリメトキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート171g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン221g(式(g)、収率:84%)を得た。

【 0 0 3 8 】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, S, 3H, Si-CH₃) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH₂-CH₂-)

(1.90ppm, S, 6H, =C-CH₃)

(3.86~4.10ppm, broad, 8H, $-O-CH_2-CH_2-O-$)

(3.3ppm, s, 9H, $O-CH_3$) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, $CH_2=C$)

I R : (2800~3000 cm^{-1} , ν CH) (1650 cm^{-1} , ν C=C) (1700 cm^{-1} , ν C=O)

(1150 cm^{-1} , ν Si-OC)

【 0 0 3 9 】

合成例 3

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリメトキシシランを88.8g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジクロロメチルシラン75.9g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジクロロメチルシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリメトキシシランとジクロロメチルシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルアクリレート153g(1.32mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-メチルビス(2-アクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン209g(式(o)、収率:84%)を得た。

【 0 0 4 0 】

上記化合物はNMR及びI Rにより同定された。

NMR : (0.105ppm, s, 3H, $Si-CH_3$) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, $-CH_2-CH_2-$)

(1.90ppm, t, 2H, $C=CH$)

(3.86~4.10ppm, broad, 8H, $-O-CH_2-CH_2-O-$)

(3.3ppm, s, 9H, $O-CH_3$) (5.52, 6.08ppm, d, 4H, $CH_2=C$)

I R : (2800~3000 cm^{-1} , ν CH) (1650 cm^{-1} , ν C=C) (1700 cm^{-1} , ν C=O)

(1150 cm^{-1} , ν Si-OC)

【 0 0 4 1 】

合成例 4

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにビニルトリイソプロペノキシシランを135.6g(0.6mol)、トルエン200gを投入し、40℃まで昇温した。昇温後塩化白金酸2%2-エチルヘキサノール溶液0.1gを添加し、ジメチルクロロシラン61.7g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後、未反応のジメチルクロロシランを還流しながら60~70℃で1時間、更に80~90℃で2時間反応させた。反応後、ガスクロマトグラフィーにより、ビニルトリイソプロペノキシシランとジメチルクロロシランが完全に反応したことを確認した。30℃付近まで温度を下げた後、系内にトリエチルアミン133.6g(1.32mol)とブチルヒドロキシトルエン0.1gを投入した。次にヒドロキシエチルメタクリレート85.4g(0.66mol)を滴下した。滴下終了後60℃で3時間熟成し、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過した。濾過後60~70℃/665Pa(5mmHg)で2時間未反応物を濃縮により取り除き、1-ジメチル(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン206g(式(d)、収率:80%)を得た。

【 0 0 4 2 】

上記化合物はNMR及びIRにより同定された。

NMR : (0.105ppm, S, 6H, Si-CH₃) (0.65~0.79ppm, broad, 4H, -CH₂-CH₂-)

(1.80ppm, S, 3H, C-CH₃) (1.90ppm, S, 9H, =C-CH₃)

(3.86~4.10ppm, broad, 4H, -O-CH₂-CH₂-O-)

(4.0, 4.25ppm, d, 6H, O-C=CH₂)

(5.45, 6.1ppm, d, 2H, CH₂=C)

IR : (2800~3000cm⁻¹, ν CH) (1650cm⁻¹, ν C=C) (1700cm⁻¹, ν C=O)

(1150cm⁻¹, ν Si-OC)

【 0 0 4 3 】

合成例 5

蛇管冷却器、温度計を備えた1リットルの四つ口フラスコにテトラメトキシシランを152g(1.0mol)、錫ジオクテート1gを投入し80℃まで昇温後、アクリロキシメチルジメチルシラノール160g(1.0mol)を滴下した。滴下終了後、80℃で2時間熟成した。熟成後減圧蒸留を行い92℃/399Pa(3mmHg)でアクリロキシメチルジメチルシロキシトリメトキシシラン182g(式(m)、収率65%)を得た。

【0044】

実施例1～9、比較例1～5

各実施例及び各比較例において、それぞれ、表1、表4及び表7に示す成分を均一混合してオルガノポリシロキサン組成物を調製し、各種の物性について調べた。その結果を表1～7に示す。なお、表中、成分組成の数値の単位は重量部であり、タックフリータイムは指触法により測定し、伸び及び引張り強さはJIS K-6251に準拠して測定した。接着性は、これら組成物をアクリル樹脂（アクリライト001：三菱樹脂（株）製）、ガラスエポキシ樹脂（KEL-GEF：新神戸電機（株）製）又はアルミニウム（JIS-H4000）からなる基板上に塗布し、表に示す各硬化条件にて硬化させ、厚さ約1 mmの硬化ゴム層を得、爪でこのゴム層の表面を引っ掻き、その後の接着状態を次のように評価した。

○：良好に接着、△：一部接着、×：全て剥離

【0045】

【表 1】

実施例	1	2	3	4	5
α, ω -ヒドロキシポリジメチルシロキサン：分子量 16000	100	100	100	100	100
合成例 1 で得た 1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン(式(a))	10	—	—	—	—
合成例 2 で得た 1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン(式(g))	—	10	—	—	—
合成例 3 で得た 1-メチルビス(2-アクリロキシエトキシ)シリル-2-トリメトキシシリルエタン(式(o))	—	—	10	—	—
合成例 4 で得た 1-ジメチル(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン(式(d))	—	—	—	8	—
合成例 5 で得たアクリロキシメチルジメチルシロキシトリメトキシシラン(式(m))	—	—	—	—	8
ジエトキシアセトフェノン	2	1.5	1.7	3	2
テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン	1	—	—	1	1
ジブチルスズメトキシド	—	0.1	0.1	—	—
硬化前物性					
粘度(Pa.s)23°C	2	2.2	2.5	2	2.5
タックフリータイム(分)	7	30	30	7	30
硬化後物性 (硬化条件：23°C55%RH×1 日)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	23	23	23	25	25
伸び(%)	120	120	120	110	100
引張り強さ(MPa)	0.8	0.9	0.9	0.8	0.7
接着性					
アクリル樹脂	○	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○	○

【0046】

【表 2】

実施例	1	2	3	4	5
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射(高圧水銀灯(100mW/cm ² ; 365nm))×15 秒間)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	25	25	25	23	23
伸び(%)	120	120	120	130	110
引張り強さ(MPa)	0.7	0.9	0.6	0.8	0.7
接着性					
アクリル樹脂	○	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○	○

【0047】

【表 3】

実施例	1	2	3	4	5
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射(高圧水銀灯(100mW/cm ² ; 365nm))×15 秒間+23°C55RH×1 日)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	27	27	27	27	27
伸び(%)	120	120	130	130	120
引張り強さ(MPa)	0.9	0.9	1.1	0.9	1.1
接着性					
アクリル樹脂	○	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○	○

【0048】

【表 4】

実施例	6	7	8 ^(*)	9 ^(*)
α, ω -ヒドロキシポリジメチルシロキサン：分子量 16000	100	100	100	100
日本アエロジル製エロジル R-972 ^(*)	5	5	—	—
徳山曹達製ファインシール E-70 ^(*)	—	—	5	5
合成例 1 で得た 1-メチルビス(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン(式(a))	10	—	10	—
合成例 4 で得た 1-ジメチル(2-メタクリロキシエトキシ)シリル-2-トリイソプロペノキシシリルエタン(式(d))	—	10	—	10
ジエトキシアセトフェノン	2	1.7	2	2
テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン	1	1	1	1
ジブチルスズメトキシド	—	—	—	—
硬化前物性				
粘度(Pa.s)23℃	30	30	25	25
タックフリータイム(分)	5	5	7	7
硬化後物性 (硬化条件：23℃55%RH×1日)				
硬さ(デュロメータタイプ A)	26	27	26	26
伸び(%)	150	150	140	160
引張り強さ(MPa)	1.5	1.7	1.7	1.6
接着性				
アクリル樹脂	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○

(*)1)ヒュームドシリカ

(*)2)沈降シリカ

(*)3)実施例 8、9 においては、 α, ω -ヒドロキシポリジメチルシロキサンとファインシール E-70 を混合する際に、3本ロールを用い 150℃ で 2 時間混練を行った。

【0049】

【表 5】

実施例	6	7	8	9
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射（高圧水銀灯（100mW/cm ² ；365nm） ×15 秒間）				
硬さ（デュロメータタイプ A）	26	26	26	27
伸び（%）	120	120	120	130
引張り強さ（MPa）	1.2	1.4	1.4	1.5
接着性				
アクリル樹脂	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○

【0050】

【表 6】

実施例	6	7	8	9
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射（高圧水銀灯（100mW/cm ² ；365nm） ×15 秒間+23℃55%RH×1 日）				
硬さ（デュロメータタイプ A）	27	27	27	27
伸び（%）	120	120	130	130
引張り強さ（MPa）	1.8	1.9	1.8	1.8
接着性				
アクリル樹脂	○	○	○	○
ガラスエポキシ樹脂	○	○	○	○
アルミニウム	○	○	○	○

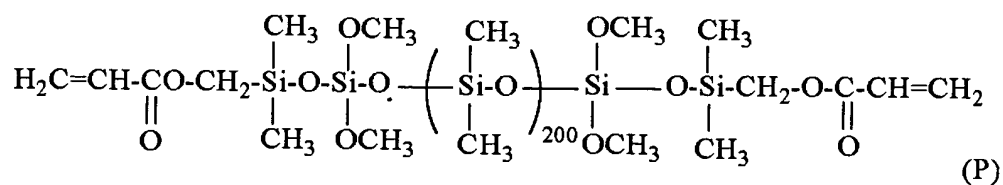
【0051】

【表 7】

比較例	1	2	3	4	5
α, ω -ヒドロキシポリジメチルシロキサン：分子量 16000	100	100	80	100	
下記式(P)で示す末端変性ジオルガノポリシロキサン	—	—	—	—	100
日本アエロジル製エロジル R-972	—	—	—	5	—
アクリロキシプロピルトリメトキシシラン	7	—	—	7	—
メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	7	—	—	—
アクリル酸イソボルニル	—	—	20	—	—
メチルトリメトキシシラン	—	—	5	—	5
ジエトキシアセトフェノン	2	2	2	2	2
ジブチルスズメトキシド	—	0.1	0.1	0.1	—
チタニウムテトライソプロポキシド	1.5	1.2	—	—	1.5
硬化前物性					
粘度(Pa.s)23℃	3	3	4	20	5
タックフリータイム(分)	30	30	50	7	30
硬化後物性 (硬化条件：23℃55%RH×1日)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	5	3	5	10	5
伸び(%)	50	50	50	60	50
引張り強さ(MPa)	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3
接着性					
アクリル樹脂	×	×	×	×	×
ガラスエポキシ樹脂	×	×	×	×	×
アルミニウム	×	×	×	×	×

【 0 0 5 2 】

【化 1 4】



【0053】

【表8】

比較例	1	2	3	4	5
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射(高圧水銀灯(100mW/cm ² ; 365nm)) × 15 秒間)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	23	25	25	27	23
伸び(%)	120	120	120	130	110
引張り強さ(MPa)	0.7	0.9	0.6	0.8	0.7
接着性					
アクリル樹脂	×	×	○	×	×
ガラスエポキシ樹脂	×	×	△	×	×
アルミニウム	×	×	×	×	×

【0054】

【表9】

比較例	1	2	3	4	5
硬化後物性（硬化条件：紫外線照射(高圧水銀灯(100mW/cm ² ; 365nm)) × 15 秒間 + 23℃55%RH × 1 日)					
硬さ(デュロメータタイプ A)	25	25	25	28	27
伸び(%)	120	120	130	130	120
引張り強さ(MPa)	0.7	0.9	0.6	0.9	1.1
接着性					
アクリル樹脂	×	×	○	×	×
ガラスエポキシ樹脂	×	×	△	×	×
アルミニウム	×	×	×	×	×

【0055】

【発明の効果】

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は光重合性と縮合硬化性の2つの硬化機構を有しており、接着性を初めとする各種物性に優れ、中でも紫外線照射直後の被着体に対する接着性が良好である。

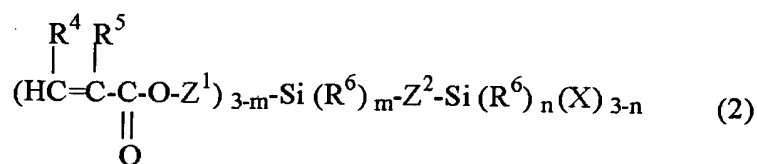
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光重合性と縮合硬化性の2つの硬化機構を有していて、接着性、中でも紫外線照射直後に被着体に対して接着性が良好なオルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】 (A)分子鎖両末端にヒドロキシル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B)下記一般式(2)

【化1】



(式中、 R^4 は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、 R^5 は水素原子又はメチル基、 R^6 は1価炭化水素基、 X は加水分解性基、 Z^1 は $-\text{R}^7-$ 、 $-\text{R}^7\text{O}-$ 又は $-\text{R}^7(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ (R^7 は2価炭化水素基)、 Z^2 は酸素原子又は2価炭化水素基、 m は0、1又は2であり、 n は0、1又は2である。)で表される有機ケイ素化合物、(C)縮合硬化触媒、及び(D)光重合開始剤を含有するオルガノポリシロキサン組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-031543
受付番号	50100173767
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月 7日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社